

# COATING FILM FORMING METHOD, COATING FILM FORMING APPARATUS AND SOLID RAW MATERIAL

Publication number: JP2000104172

Publication date: 2000-04-11

Inventor: EGUCHI KAZUHIRO; OKUMURA KATSUYA; HIEDA KATSUHIKO; KIYOTOSHI MASAHIRO

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01L21/31; C23C16/44; C23C16/448; H01L21/316; C23C16/44; C23C16/448; H01L21/02; (IPC1-7): C23C16/44; H01L21/31; H01L21/316

- european:

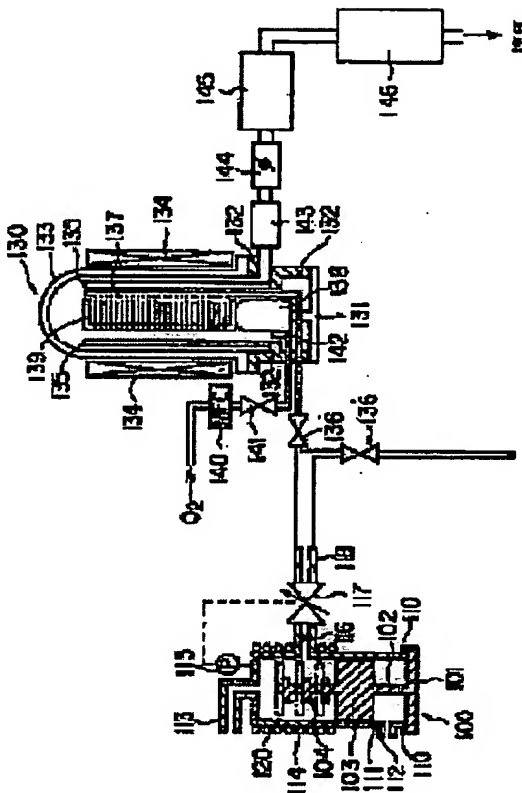
Application number: JP19990211287 19990726

Priority number(s): JP19990211287 19990726; JP19980212970 19980728

Report a data error here

## Abstract of JP2000104172

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To supply source gas with a sufficient rate of flow and to decrease the amount of contaminated carbon by using a solid raw material when a coating film is formed by a chemical vapor growth method. **SOLUTION:** A source gas is formed by heating a solid raw material 120 which has been obtained by pressing a solid raw material, such as powder or the like, in the disk form or the like and is used for forming a coating film by a chemical vapor growth method. When the solid raw material 120 is used, the amount of the source gas formed by heating the solid raw material is greater than that of the source gas formed by heating the solid raw material in the powder form, and the amount of the contaminated carbon can be allowed to be less than the amount of the contaminated carbon in the case that a liquidized raw material obtained by dissolving the solid raw material into a solvent is used. Further, the refilling of the raw material by users becomes easy by using the solid raw material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-104172

(P2000-104172A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-ロ-ト* (参考)
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	C
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	B
21/316		21/316	X

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-211287	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成11年7月26日 (1999.7.26)	(72) 発明者	江口 和弘 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-212970	(72) 発明者	奥村 勝弥 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内
(32) 優先日	平成10年7月28日 (1998.7.28)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

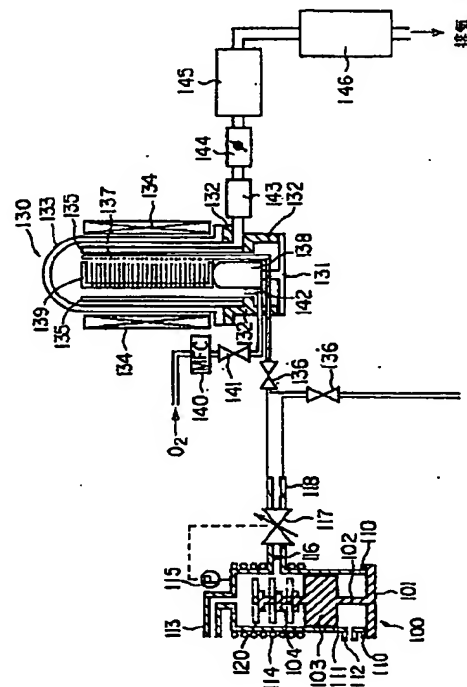
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法、成膜装置及び固形原料

(57) 【要約】

【課題】 固体原料を用いて化学的気相成長法による成膜を行う際、十分な原料ガスの流量を確保しつつ、炭素混入量を低減する。

【解決手段】 粉末状等の固体原料を加圧成形して、円盤状等の形状に成形して形成された固形原料120を加熱して原料ガスを生成し、その原料ガスを化学的気相成長法による成膜工程に用いる。固形原料120を用いた場合は、粉末状の固体原料を加熱して原料ガスを生成する場合より多くの原料ガスを生成する事ができ、また溶媒にとかされて液化された原料を用いる場合より、炭素混入量を低減し得る。また、固形原料を用いることにより、ユーザが原料の詰め換えを容易に行うことが可能となる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 化学的気相成長法によって被処理基板上に成膜を行う成膜方法であって、固体原料を一体化して形成された固形原料を加熱することによって昇華させて原料ガスを生成する工程と、少なくとも前記原料ガスを用いて被処理基板上に成膜を行う工程とを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 化学的気相成長法によって被処理基板上に成膜を行う成膜方法であって、固体原料を一体化して形成された固形原料を融点以上の温度で加熱することによって原料ガスを生成する工程と、少なくとも前記原料ガスを用いて被処理基板上に成膜を行う工程とを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項3】 前記固形原料は粉末状固体原料を加圧成形することにより形成されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜方法。

【請求項4】 固体原料を一体化して形成された固形原料を昇華あるいは融点以上に加熱して気化により原料ガスを発生させる少なくとも一つの原料供給部と、前記原料ガスを用いて化学的気相成長法による成膜を行う反応容器とを具備してなる成膜装置であって、前記原料供給部は、原料容器と、この原料容器の内部の前記固形原料が設置されている領域を少なくとも加熱する加熱手段と、前記原料容器内の圧力を制御する圧力制御手段と、前記原料容器内に設置され、前記固形原料を支持する少なくとも一つの固形原料支持台と、前記反応容器に設置され前記原料容器内の前記原料ガスを前記反応容器に送出する原料ガス送出口とを具備してなり、前記原料容器は、開口部が設けられた原料容器本体と、前記原料容器の前記開口部をシール材を介して塞ぐ原料容器蓋を具備することを特徴とする成膜装置。

【請求項5】 前記原料支持台の形状は皿状であることを特徴とする、請求項4に記載の成膜装置。

【請求項6】 化学気相成長法による成膜に用いられる原料ガスを発生する固体原料を一体化して形成されたことを特徴とする固形原料。

【請求項7】 前記固体原料は粉末状原料であり、前記固形原料は板状に形成されることを特徴とする、請求項6に記載の固形原料。

【請求項8】 前記固形原料には固形原料を保持するための台座が取り付けられており、前記台座の形状は皿状であることを特徴とする、請求項6または請求項7に記載の固形原料。

【請求項9】 前記固形原料は、固形原料を保持するための台座と一体成形されていることを特徴とする、請求項6から請求項8のいずれか一つに記載の固形原料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体原料を昇華させて得られた原料ガス、あるいは固体原料を融点以上に

加熱して液化させた原料を蒸発させて得られた原料ガスを用いて化学的気相成長法により成膜を行う成膜方法、及び成膜装置、並びに前記成膜方法及び成膜装置に用いられる前記原料ガスを生成するための固形原料に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 半導体装置の高機能化に伴ない従来は使用されていなかった新しい材料が半導体装置の一部に導入され始めている。それに伴ない、新しい材料を化学的気相成長法で成膜する要請が高まっている。新しい材料を化学的気相成長法で成膜する場合、原料が室温で気体であれば好ましいが、原料が室温で液体や固体の場合も少なくない。特に原料が固体である場合、化学的気相成長に必要な原料ガスを発生させ化学的気相成長を行う反応容器に原料ガスを送り込むのが難しい。これは、固体原料は一般に蒸気圧が低いからである。

【0003】 化学的気相成長に必要な原料ガスを固体原料から得るために有効な手段は、原料を加熱することであるが、原料化合物が熱的に不安定な場合、従来の昇華法では加熱温度に上限があり、化学気相成長に必要な量の原料ガスを得ることができない。この問題を回避するために、固体原料を溶媒に溶かすことにより液体とし、この液体を流量制御して加熱蒸発させる方法がしばしば用いられる。例えば固体の有機金属化合物原料を有機溶媒に溶かして液体にする方法などがそうである。しかし、この方法では原料以外に余計な物質を用いる必要があり、これらの物質が化学気相成長や化学気相成長により得られる膜に悪影響を与えることが多々ある。

【0004】 一方、既に半導体装置に用いられている薄膜材料でも、原料を変えることにより、より高性能の薄膜が得られる場合がある。このように化学気相成長法および化学気相成長法により得られる薄膜を高性能化するには、原料の選択範囲を広くすることが極めて有効である。原料としては、室温で気体のものが最も化学気相成長に用いやすいが原料が気体のものだけでは原料の選択肢が狭い。原料を固体原料まで広げると、化学的気相成長に使える原料の選択肢は飛躍的に増加し、化学的気相成長法により得られる薄膜を高性能化できる。

【0005】 このように、半導体装置の高機能化のためには化学的気相成長法で固体原料を使いこなすことが有効な手段の一つに成り得る。

【0006】 例えば、半導体装置の中でDRAMについて説明する。

【0007】 半導体記憶装置(DRAM)の高容量化に伴い、加工寸法が微細化しキャパシタのセル面積も減少してきている。セル面積が小さくなるにもかかわらず、1セル当たりのキャパシタ容量は、ビット線容量、ソフトエラー又はリフレッシュ特性等の制約により減少させることができない。そのため現在では、必要なキャパシタ容量を得るために、トレンチ型やスタック型の立体キ

ャパシタ構造を有するセルを用いて、必要なキャパシタ容量を得ている。

【0008】ところが、1Gビット以降の世代のDRAMでは、立体キャパシタ構造がより複雑且つ微細になり、DRAMの製造が極めて困難になることが予想されている。

【0009】そこで、キャパシタ絶縁膜に従来の酸化シリコン/窒化シリコン複合膜より誘電率の高い材料を用いることが検討されている。高誘電率材料としては、 $\text{SrTiO}_3$  (STO) や  $(\text{Br}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (BST) 等が挙げられる。

【0010】STOやBST等の高誘電率材料を用いても、さらなるDRAMの高集積化に伴い、素子動作に必要な静電容量を平面キャパシタで実現することができず、必要なキャパシタ容量を得るために立体キャパシタ構造を用いたセルを形成する必要がある。そのため、BST膜等の高誘電率薄膜の成膜には、段差被覆性に優れ、複雑な形状の基板にも膜厚均一性良く成膜できる化学的気相成長 (CVD) 法が有望である。

【0011】しかし、BSTをCVD法により形成する場合、充分な気化性、すなわち蒸気圧を有する原料化合物がないことが問題である。特に、BaやSrなどの周期律表IIa族元素に関してこの問題は深刻である。BaやSrなどの原料としては、粉末状のBa (THD)<sub>2</sub>、Sr (THD)<sub>2</sub>、(THD=2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンダイオン:  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ ) が数少ない原料の一つである。

【0012】図8は、キャリアガスをを用いた昇華法による原料供給部の概略構成を示す図である。この装置は、粉末状の固体原料から原料ガスを生成し、得られた原料ガスを反応容器に供給して成膜を行う装置に最も頻繁に用いられるものである。

【0013】原料容器181に粉末状の固体原料183と共に不活性ガスが封入されている。なお、原料容器181内に固体原料183と共に不活性ガスを封入せず、原料容器181内に固体原料183を充填して真空にする場合もある。固体原料183は、少なくとも50～100g程度充填され、1kg以上充填される事もある。このように大量の充填を行うのは、大気に原料をさらすと原料が変質するため、通常原料の容器への充填は原料メーカーが雰囲気などを管理して行う必要があり、原料交換の頻度を減らす為である。すなわち、原料を変質させることなくユーザーが容易に原料を交換する事はできない。

【0014】昇華法において、原料ガス送出路187から送出される原料ガスの送出量は、原料温度、原料容器内圧力、キャリアガス流量により決定される。すなわち、原料ガス供給量を安定して得るためには、原料温度、原料容器、キャリアガス流量を制御する必要がある。なお、原料温度の制御は、原料容器181をオーブ

ン182内に設置し、オープン182の温度を制御することによって行う。

【0015】原料容器182内の圧力の制御は、原料容器内の圧力を圧力センサ185でモニタし、これを圧力制御バルブ186に帰還制御をかけることにより行う。キャリアガス導入路185から導入されるキャリアガス流量の制御は、キャリアガス導入路185から導入されるキャリアガス流量をマスフローコントローラー (不図示) などで制御する事により行う。

【0016】この装置を用いた場合、多量の原料が長い時間加熱された状態になる。したがって、原料には原料が気化する温度で分解などの経時変化を起こさない事が要求される。ところが、Ba (THD)<sub>2</sub>、Sr (THD)<sub>2</sub> は、220℃以上に加熱すると原料が不揮発な物質に徐々に分解して、気化量が時間とともに低下してくる。従って、上記分解をさけるためには、原料の加熱温度に上限を設定しなければならない。加熱温度に上限が設定されるため、原料温度で決定される原料の蒸気圧にも上限が生じ、特に気化温度と分解温度が近接するような原料を用いる場合、CVDに必要な供給が困難であった。

【0017】例えば、粉末状のBa (THD)<sub>2</sub> を用いて昇華法によって原料ガスを供給する場合、原料の加熱温度の上限は215℃であった。ところが、Ba (THD)<sub>2</sub>、Sr (THD)<sub>2</sub> を加熱温度のほぼ上限である210℃程度まで加熱しても、得られる蒸気圧は0.1 Torr以下であり、十分な蒸気圧が得られない。

【0018】従って、CVD法において原料ガスの供給に最も頻繁に用いられる粉末状の固体原料を用いた昇華法では、蒸気圧を高めるため原料容器温度を高くする容器内の原料が分解してしまい安定な成膜ができないという問題がある。

【0019】一方、上述した熱的な固体原料の供給方法として固体原料をTHF (テトラヒドロフラン) 等の有機溶媒に溶解させて液体とし、この液体原料を気化器で加熱蒸発させる方法が提案されている (特開平6-158328号)。

【0020】圧送ガス導入路193からガスを導入することによって、液体原料容器191内の液体原料192を液体原料制御器194に送出する。そして、液体原料制御器194によって液体原料192の流量を調整しながら、気化器195に導入する。次いで、液体原料を加熱して気化させ、得られた原料ガスをキャリアガス導入路196から導入されたキャリアガスと共に、原料ガス送出路197を介して反応容器に供給して成膜を行う。

【0021】この方法では、高温になるのは気化器195であり、多量の液体原料を蓄える原料容器191は室温に保たれるため、原料容器191内の原料が分解するという間違いはない。また、高温にされる気化器195内への原料の存在時間が短いため、昇華法よりも高い温

度で原料を気化できるため、昇華法よりも原料供給量を増加させる事ができる。

【0022】しかし、原料以外に溶媒を用いる必要があり、この溶媒が有機溶剤であるため、CVD膜への炭素混入量が増加し、BST膜の電気特性を劣化させる。また、BSTのような酸化物薄膜を成膜する場合は、成膜時にO<sub>2</sub>ガス等の酸化剤を導入して酸化性雰囲気中で成膜することが望ましいが、THFなどの有機溶媒を用いると有機溶媒の分解に多量の酸化性ガスが消費されるためBST成膜に必要な酸化ガスが確保できず成膜されるBST膜の特性を悪化させてしまう。また、有機溶剤の分解生成ガスが、BST膜の下地基板となる下部電極の密着性を低下させ、BSTの成膜時に電極剥離が起こるなどの問題がある。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、昇華によって用いて原料ガスを供給する方法では、蒸気圧が低く成膜速度が遅いという問題があった。又、蒸気圧を高めるために、原料容器の温度を高くすると、容器内の原料が分解してしまい安定な成膜ができないという問題がある。

【0024】また、原料液体を気化させることによって原料ガスを得る方法では、得られる膜中の炭素混入量が増加し、電気特性の劣化、密着性の低下が生じるという問題があった。

【0025】本発明の目的は、化学的気相成長法による成膜を行う際、十分な原料ガスの流量を確保しつつ、形成された膜中の炭素混入量を低減し得る成膜方法、成膜装置及び固形原料を提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段】〔構成〕本発明は、上記目的を達成するために以下のように構成されている。

【0027】(1)本発明(請求項1)の成膜方法は、化学的気相成長法によって被処理基板上に成膜を行う成膜方法であって、固体原料を一体化して形成された固形原料を昇華させて前記原料ガスを生成する工程と、少なくとも前記原料ガスをを用いて被処理基板上に成膜を行う工程とを含むことを特徴とする。

【0028】なお、固体原料を一体化して形成された固体原料とは、例えば粉末状の原料を加圧成形した固体原料などである。

【0029】成膜を1～10回行う毎に前記固形原料を新たなものに交換する。なお、特に、1回毎に固形原料を交換することが特に好ましい。

【0030】(2)本発明(請求項2)の成膜方法は、化学的気相成長法によって被処理基板上に成膜を行う成膜方法であって、固体原料を一体化して形成された固形原料を融点以上に昇温させて気化により前記原料ガスを生成する工程と、少なくとも前記原料ガスをを用いて被処理基板上に成膜を行う工程とを含むことを特徴とする。

【0031】(3)本発明(請求項4)の成膜装置は、固体原料を一体化して形成された固形原料を昇華あるいは融点以上に加熱して気化により原料ガスを発生させる少なくとも一つの原料供給部と、前記原料ガスをを用いて化学的気相成長法による成膜を行う反応容器とを具備してなる成膜装置であって、前記原料供給部は、原料容器と、この原料容器の内部の前記固形原料が設置されている領域を少なくとも加熱する加熱手段と、前記原料容器内の圧力を制御する圧力制御手段と、前記原料容器内に設置され、前記固形原料を支持する少なくとも一つの固形原料支持台と、前記反応容器に設置され前記原料容器内の前記原料ガスを前記反応容器に送出する原料ガス送出口とを具備してなり、前記原料容器は、開口部が設けられた原料容器本体と、前記原料容器の前記開口部をシール材を介して塞ぐ原料容器蓋を具備することを特徴とする。

【0032】(4)本発明(請求項6)の固形原料は化学的気相成長法による成膜に用いられる原料ガスを発生する固体原料を一体化して形成されたことを特徴とする。

【0033】本発明の好ましい実施態様を以下に示す。前記原料容器は、底部に開口部が設けられた原料容器本体と、この原料容器の底部にシール材を介して接続された原料容器蓋とから構成され、前記原料容器蓋には、前記加熱手段の下方に配置され、該加熱手段からの輻射熱による前記シール材及び該容器蓋の温度上昇を抑制する隔壁を介して前記固形原料支持台が接続されていることを特徴とする。なお、シール材は、例えばオーリングや金属である。

【0034】前記原料容器は、前記原料ガスを前記反応容器に送出するためのキャリアガスが送られるキャリアガス導入路と、前記原料容器内を排気するポンプに接続された排気ポートとを具備してなることを特徴とする。

【0035】本発明の対象となる固体原料の材料は、室温で固体であってCVDに使用できる物質であれば如何なるものでもよい。例えば、Ba(THD)<sub>2</sub>、Sr(THD)<sub>2</sub>、(THD=2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンダイオン：C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)等のアルカリ土類金属(IIa族の金属)の有機化合物、あるいはTiI<sub>4</sub>等の無機化合物、希金属の有機・無機化合物等が本発明の固体原料の材料となり得る。

【0036】また、該固体原料が粉末体を加圧成形することによって形成される場合、該固体原料には気孔が多数含まれる。この場合、該気孔の原料全体に対する割合は10%から90%の範囲にあるのが好ましい。

【0037】なお、所定形状とは、例えば板状、円板状、柱状、球状などの形状である。

【0038】本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

【0039】前記固形原料の表面劣化が少なくかつ融点以下で使用する場合、気化効率を高くするため、固形原料の表面に凹凸を形成するなどして、できるだけ表面積

を大きくすることが好ましい。逆に、固形原料の表面劣化がある場合、特に固形原料を融点以上に加熱して溶融させて使用させる場合、固形原料を表面積ができるだけ小さくなる形状にするのが好ましい。

【0040】〔作用〕本発明は、上記構成によって以下の作用・効果を有する。

【0041】固体原料を成形して所定形状の固形原料にすると取り扱いが容易になり、ユーザーが原料の交換を行うことができる。よって、従来のように多量の原料を原料容器に設置する必要がなくなる。そのため、原料は成膜に必要な分だけ原料容器に蓄えれば良く、成膜時間の間に無視できる程度の分解が起こるまで原料容器温度を高くする事ができ、粉末状の固体原料を用いた昇華法に比べて気化量を飛躍的に高める事ができる。また、固形原料を成膜1回乃至数回ごとに新鮮なものに交換することが容易にできるその結果常に安定した気化量が得られ、制御性良い成膜が可能になる。

【0042】また、大気に対して不安定な原料を用いる場合、所定形状に成形された固形原料とすることで、大気に晒しても、たとえ原料が変質しても変質するのは表面だけで内部は変質することがない。表面のみが変質した固形原料を昇華させても、内部には変質が生じていないので、原料ガスが生成することができる。この場合、表面近傍の変質する部分の原料の量を少なくするために、固形原料は表面面積ができるだけ小さくなる形状が望ましい。例えば円板状、球状などである。

【0043】また本発明によると、CVD原料以外の有機溶剤などの余分な物質も用いないので、有機溶剤に起因する炭素がCVD膜や下地基板に及ぼす悪影響も排除する事ができる。

【0044】固形原料を融点以上の温度に加熱して成膜ガスを生成すると、特に溶融した固形原料の粘性が高い場合、その形状は元の形状に近い形状を保ち、大きく崩れることがないので固形原料の表面積も融点以下で使用する場合とほとんど変わらない。従って、気化量は減少せず、むしろ温度を高くしたことによって気化率が上昇して原料ガスの供給量が増加する。また、粘性が少ない原料も、原料支持台を工夫し液化した原料が流れ出さない構造にすることで使用することができる。例えば、原料支持台を皿状にすることが有効である。

【0045】また、原料が大気に対して安定かつ融点以下で使用する場合は、気化効率を高くするために固形原料の表面はできるだけ大きいほうが良い。例えば、固形原料の表面に凹凸、髪等を設けることによって表面積を広くする事ができ、原料の気化性を高める事により、原料の供給量を増加させる事ができる。

【0046】

〔発明の実施の形態〕本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

【0047】〔第1実施形態〕図1は、本発明の第1実

施形態に係わるCVD装置の概略構成を示す図である。

【0048】先ず、原料容器100を含む原料供給部について説明する。原料容器100は、外径が20mmであるSUS製の原料容器本体111の底部に設けられた開口部が、原料容器蓋101によって塞がれて構成されている。原料容器蓋101と原料容器本体111との気密は、シール材110によって保たれている。シール材はOリングあるいは、金属ガスケットである。原料の交換はOリングシールの方が簡便に行えるが、Oリングシール材からの放出ガスがCVDに悪影響を与える場合は金属ガスケットシール材を用いるほうが好ましい。

【0049】原料容器本体111の下部側面にキャリアガス導入路112が設けられている。そして、原料容器本体111の上面に図示されないポンプに接続された真空排気ポート113が設けられている。

【0050】又、原料容器本体111の外壁に沿って加熱ヒータ114が取り付けられている。加熱ヒータ114によって容器本体111を加熱することによって、原料容器100内を300℃まで加熱制御することができる。なお、原料容器100内の温度制御には、原料容器100内の適切な場所に挿入された熱電対（不図示）と温度調節器を用いる。

【0051】また、原料容器本体111の側部には、コンダクタンス調整バルブ117を介して、ガス送出路118が接続されている。コンダクタンス調整バルブ117は、圧力センサ115と連動して、原料容器100内の圧力を一定値に制御する。また、原料容器100とコンダクタンス調整バルブ117との間には、後述する固形原料の粉末を遮断するためのフィルタ16が設置されている。

【0052】原料容器蓋101には、支柱102が取り付けられており、支柱102に圧力隔壁103、原料支持台104が一体物として設置され、支柱102、圧力隔壁103及び原料支持台104は反応容器100内に配置されている。

【0053】次に、原料容器100に接続された反応容器130について説明する。石英ガラス製からなる反応容器本体133が、ステンレス製のマニホールド132上に設定されている。マニホールド132下方の開口端は、ステンレス製のキャップ131によって蓋をされた構造を取り、気密が保たれた構造になっている。

【0054】マニホールド132中央の張り出した部分上に、均熱性の向上とガスの整流を目的として石英製の内管135が載置されている。反応容器本体133の周囲には、スーパーカンタル製の加熱ヒータ134が外部熱源として取り付けられており、外部から反応容器本体133全体を加熱する。

【0055】キャップ131には、石英ガラス製の保温筒138とやはり石英ガラス製の基板ポート139が載

置されている。なお、基板ポート139上には、8インチシリコン基板を最大120枚積載することが可能である。

【0056】薄膜が形成される被処理基板は、反応容器130の外でキャップ131上の基板ポート139上に積載され、基板ポート139と共に反応容器130内に搬送される。

【0057】内管135と基板ポート139との間には、切替バルブ136を介してガス送出路118に接続された原料ガス供給ノズル137が設置されている。また、図示されていない酸素ポンプにマス・フロー・コントローラ(MFC)140及びバルブ141を介して接続された酸素ガス導入パイプ142が、保温筒138と内管135との間に設けられている。

【0058】なお、原料ガス送出路118からマニホールド132までの配管、切り替えバルブ136及びマニホールド132は、途中での原料ガスの凝集を防ぐため原料容器の温度以上に加熱している。

【0059】そして、マニホールド132に、開閉バルブ143及び圧力調整バルブ144を介してドライポンプ145が接続され、反応容器130内を排気する。そして、ドライポンプ145の排気側に排ガス処理器146が接続されている。

【0060】次に、この装置を用いてCVD成膜に必要なガスを供給する手順を説明する。まず、原料容器蓋101を取り外す。原料容器蓋101と原料容器本体111はオーリング110により気密が保たれているので、取り外しは容易かつ迅速に行える。

【0061】なお、原料容器本体111の下部の開口部分が、ヒータによって加熱されていない温度の低い部位のため、原料容器100内の高温ガスと容器100外の冷たいガスの混合が極めて起こりにくい構造となっている。そのため、上部の加熱ヒータ114で加熱している部分からの熱輻射による容器蓋101及びシール用オーリング110の温度上昇が、圧力隔壁103によって抑制される。

【0062】以上のようにして取り外した原料容器蓋101に取り付けられている原料支持台104に固形原料120を取り付ける。固形原料120としては、図2に示すように、固体粉末原料であるBa(THD)<sub>2</sub>を加圧成形することによって、ペレット状に形成されたものを用いた。Ba(THD)<sub>2</sub>は、加圧成形する前は約0.2~0.26g/cm<sup>3</sup>の密度であり、加圧成形することにより密度は約5倍の1~1.3g/cm<sup>3</sup>となった。固形原料120は、直径10mm、厚さ3mmのディスク状のもので、原料支持台104に設置するため、図2に示すように、その一部を切り欠いて、交換を容易にしている。また、原料が大気に対して劣化しない場合は、気化率を高めるために図3に示すように、固形原料120の表面に凹凸を設けても良い。

【0063】なお、固形原料は、交換の際、大気に触れて変質する原料でも、変質が起こるのは固形原料の表面だけであり、その内部には変質が生じない。そして、変質した表面は、昇華の際に何ら悪影響を及ぼすことがない。

【0064】原料を薄いペレット状にする事により原料が発揮する表面積を大きくする事ができる。また、粉末原料をペレットとする事によりCVD時の粉末による被処理基板上に形成された膜への粒子の混入を抑制する事ができる。万一、粉末粒子が飛散しても、ガス送出路118に取り付けられているフィルタ116により除去される。

【0065】なお、固形原料は、それとほぼ同じ形状の台座を取り付けて取り扱うか、台座と一体に成型した固体原料を用いることが好ましい。何故ならば、固形原料は、加圧成形によって形成されているのでろいが、台座を用いることによって、強度的に安定するからである。

【0066】また、原料容器内は固形原料を昇華させるために加熱する。加熱時の温度が原料の熔融温度に近い値に設定されている場合、固形原料が熔融することがある。例えば、Ba(THD)<sub>2</sub>、Sr(THD)<sub>2</sub>、Ti(i-OPr)<sub>2</sub>(THD)<sub>2</sub>(i-OPr=OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)の熔融温度は、それぞれ約195~210℃、約135~260℃(Sr(THD)<sub>2</sub>は多量体(三量体と四量体)を形成しこれらの含有比率により融点が異なる)、約160℃である。台座上に固形原料を載置した状態で支持台に設置することで、原料が溶融しても容器内に溶融物が垂れるのを防止することができる。台座は、固形原料が入る窪みがついた皿状のものが望ましい。

【0067】そして、Ba(THD)<sub>2</sub>ペレット原料を原料支持台104に取り付けた後、原料支持台104が取り付けられている原料容器蓋101を原料容器本体111にシール材110を介して取り付けした後、原料容器100内を真空排気する。原料容器100内が十分に排気された後、容器100内にArを10sccmの流量でキャリアガス導入路112から導入する。原料を加熱する際、原料が残留した空気と容易に反応する材料である場合は、この真空排気とArガスの充満を複数回繰り返すのが好ましい。次に、原料容器100内の圧力が一定になるように圧力センサ115とコンダクタンス調整バルブ117で制御を行う。本実施形態の場合、原料容器100内の圧力を10Torrに設定した。

【0068】本実施形態の容器100は、真空排気ポート113及び圧力隔壁103の下方にキャリアガス導入路112が配置されている。キャリアガス導入路112を圧力隔壁103の下方に設け、キャリアガスを下方から上方へ流すようにしたため、圧力隔壁103下の空間でのガスの淀みがない。また、真空排気ポート113を



設置したため容器内の真空排気が行える。従って、原料が大気汚染に対して敏感な場合に特に有効であり、また、多量の原料ガスを安定性良く供給する事が可能である。

【0069】圧力が一定になった後、加熱ヒータ114で原料容器100内の温度が230℃になるように加熱制御する。温度が安定した後、原料ガス送出路118から送出されるBa(THD)<sub>2</sub>ガス量は時間に対して一定になり、その値は $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ であった。流量が一定である時間は約15分であった。そして、15分経過した後、原料ガス送出路118から送出されるBa(THD)<sub>2</sub>ガス量は急激に低下し0になった。

【0070】このように、本実施形態によれば、蒸気圧の低い固体原料ガスを安定して気化、送出できる事がわかった。

【0071】また、この後原料容器蓋101を取り外して容器100内を調査した結果、固形原料は完全になくなっており、固形原料が完全に気化して原料ガスとして送出された事が確認された。このことから、Ba(THD)<sub>2</sub>は230℃、15分では、顕著な分解は生じていない事がわかった。

【0072】前述したように粉末状の固体原料を用いた昇昇法を用いた場合の上限温度は、215℃であったので、本発明を用いることにより、原料温度を15℃高くすることができる。またBa(THD)<sub>2</sub>の場合、粉末原料を加圧成形して固形原料にすることにより原料の加熱温度を300℃にしてもCVDに必要な時間原料ガスの供給が可能であることを確認した。この場合、原料温度230℃のときより多い原料ガス供給量が達成できる。ただし、原料ガス供給量が多い分、ペレットの厚さを厚くする、枚数を多くするなど1回に充填するペレット原料の量を増やす必要がある。

【0073】次に、キャリアガス導入路112からArをキャリアガスとして100sccm流し、原料容器100の内圧力を5Torrから100Torrの範囲で変化させて、ガス送出路118から送出されるBa(THD)<sub>2</sub>ガス流量を調べた。図4は原料容器内圧力と供給された原料ガス流量の関係を示す特性図である。なお、容器内温度は230℃とし、Ba(THD)<sub>2</sub>の230℃における飽和蒸気圧は1Torrであった。

【0074】図4に示すように、原料容器内圧力を50Torrにすると、原料ガスの流量として約2sccm得られる。それに対し、図9に示す従来の原料供給装置を用いて、濃度0.3mol/lのBa(THD)<sub>2</sub>/THFを0.4cc/min流した場合、原料ガスの流量は2.7sccmである。この2.7sccmという流量は、原料温度の高濃度化の限度、並びに気化器での目詰まりなどを考慮すると液体原料供給法を用いた装置のほぼ上限である。

【0075】本実施形態の原料容器内圧力を50Torr程度まで低くすると、液体原料供給法でのガス供給量に匹敵するガス供給が可能になる。さらに、液体原料供給では、例えばArなどの希釈ガスを300~400sccm必要とし、さらに溶媒のTHFがガスとして約85sccm原料ガスと同時に送出されるのに対し、本発明ではキャリアガスのAr100sccmのみを使用するので原料ガス分圧の観点からも液体原料供給法を上回る値が達成できる。

【0076】さらに原料容器内の圧力を低くするとその効果はさらに大きく、図4に示すように、原料容器内圧力10Torr以下で急激に原料ガス流量が増加する。ちなみに、原料容器内圧力10Torrでは原料ガス流量約10sccmが得られる。しかも、原料ガス以外のガス流量はArの100sccmのみであるので原料ガス分圧も原料ガス供給量に比例して増大させることができる。ただし、原料容器圧力の低圧化の下限は、CVD反応容器圧力および原料供給装置と反応容器の間の圧力損失により決まる。また、図3に示した表面に凹凸等を有する固形原料を用いると、気化量が高いので、図2に示した固形原料を用いた場合よりも原料容器内の圧力を低くすることができ、原料供給量をさらに増大させることができることが確認された。

【0077】なお、原料容器内の圧力は、原理的には反応容器圧力より高く設定すればよい。それは、原料容器と反応容器との圧力差を設けなければ原料ガスを反応容器に供給できないからである。例えば、反応容器内の圧力が1Torrの場合、原料容器圧力は、1Torr以上であれば足りる。ただし、これは、原料供給部と反応容器の間の圧力損失を無視した場合である。実際には原料供給部と反応容器との間の配管・部品により圧力損失が生じるので、原料容器内の圧力は圧力損失を考慮して高めにする必要がある。

【0078】しかし、上述したように、原料容器内の圧力を下げた方が原料ガスの発生量を上げることができる。従って、原料容器内の圧力を下げるために、原料容器と反応容器との間の圧力損失をできるだけ低くするために、原料容器と反応容器の間の接続距離を短くしなければならない。

【0079】そのため、原料容器と反応容器の接続長は、1m以下が好ましい。接続長が1m以上になると圧力損失増大のため原料容器圧力を低くすることができないため、従来の液体原料供給法ほどの原料ガス供給ができなくなる。また、原料容器圧力を低くすれば低くするほど原料ガス発生量を増加させることができるので、望ましくは原料容器と反応容器の接続距離は50cm以下が良い。

【0080】また、原料容器と反応容器の接続距離を短くすることは、原料ガスの接続部での凝集を起し難くするので、原料ガスの供給制御性の向上にもなる。さら



に接続部での配管の曲がりは極力少なくし、また曲がりを鈍角にすることで圧力損失を低く押さえることができる。従って、原料容器と反応容器を直線で接続することが好ましい。

【0081】さらに、これらの固形原料を取り付け、氧化・送出の操作を複数回繰り返して成膜を行った。成膜の際上記した成膜と同様に、Arガスの流量を10sccm、原料容器内の圧力を10Torr、原料容器100内の温度を230℃に設定した。上記の条件下で10回の試験を行った結果、送出される原料ガス濃度、原料ガス送出時間は $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/min}$ 、10分で一定であり、その変動は±1%以下であることが分かった。

【0082】この試験により、本実施形態を用いると原料交換の際の原料の劣化が無いこと、および安定したガス供給が可能である事が証明された。これは、原料容器の加熱部分と原料容器蓋近傍の部分に温度差を設け、さらに温度の低い部分を下方に持ってくる事により、原料交換時の原料容器内雰囲気ガスと大気ガスの混入を極力抑えた事、および原料をペレット状にしたことにより原料が大気により変質しても、変質するのはペレットの表面のみであることによる。

【0083】このように、本実施形態によれば、従来の昇華法に比べて、原料ガスの供給量を飛躍的に多くする事ができ、しかも安定に供給できる。これは、原料をペレット状にする事により薄膜堆積1~10回程程度の頻度で容易に交換する事が可能になったため、原料の加熱時間が短くなり、その結果、長時間加熱する昇華法より原料温度を高く設定する事ができるようになったことによる。

【0084】また、本発明者らは、同様にSr(THD)<sub>2</sub>、Ti(i-OPr)<sub>2</sub>(THD)<sub>2</sub>原料を固形原料に加工して上記した成膜と同様の条件下で成膜をおこない、並びにこれと比較するために図8に示した従来の装置を用いた成膜を行った。すなわち、ペレット状原料を用いて交換可能にした場合と従来の昇華法の場合を原料供給量・安定性について比較検討した。その結果、Ba(THD)<sub>2</sub>と同様、本発明の方法により、Sr(THD)<sub>2</sub>、Ti(i-OPr)<sub>2</sub>(THD)<sub>2</sub>の場合も昇華法よりも原料供給量を飛躍的に多くする事ができた。またペレット原料交換による供給量の安定性も高く±1%以下であった。

【0085】なお、粉末状の固体原料を用いた昇華法を用いて成膜を行う場合では、キャリアガスを固体原料中に流した際に、粉末原料内にガスの流路ができてキャリアガスと原料とが接触する面積が減少することによって、発生する原料ガスの量が減少し、反応容器への原料ガスの供給量が不安定になることがあった。しかし、本実施形態の原料容器では、固形原料中にガスの流路ができることはないので、原料ガスの供給量が安定してい

る。

【0086】なお、原料が大気汚染に対して敏感でない場合、図5に示すような原料容器を用いることが可能である。この原料容器は、原料容器本体の上面にキャリアガス導入路151が設けられ、真空排気ポートが設けられていない。そして、キャリアガス導入路151の出口付近にシャワーヘッド152が設けられ、導入路151からのキャリアガスを容器100内に均一に供給している。なお、図5において、図1と同一な部位には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0087】本容器は、図1に示した原料容器に比べると、清浄度が低く、容器内の到達真空度も低いが、構成がより簡単になるため、装置の製造が製造コストを抑制することができる。

【0088】上記実施形態では、十分な原料ガス量を得るために、原料容器内に複数の固形原料を設置していた。しかし、1個の固形原料で十分な原料ガス量を得ることが可能であれば、図6に示すように、固形原料160が1個しか格納されない原料容器を用いることが可能である。この場合、図7に示すように、固形原料に切り欠きを設けるのではなく、固形原料160として、ドーナツ状の形状のものを用いればよい。なお、図6において、図1と同一な部位には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0089】【第2実施形態】第1実施形態でも述べたように、固形原料の昇温温度と原料の融点が近いと固形原料が溶融する場合がある。そして、原料の昇温温度が固形原料の融点を越えた場合に、第1実施形態で述べた効果と異なる効果が生じる。

【0090】ここでの成膜には、図2に示したディスク状のBa(THD)<sub>2</sub>ペレット原料を用いた。又、固形原料を支持する原料支持台には、原料が溶融しても流れ出さないように、固形原料の直径より大きい直径の板を用いた。

【0091】なお、固形原料を固形原料の直径より大きい台座上に載置した状態で原料支持台に設置すれば、固形原料の直径より小さい原料支持台を用いることも可能である。固形原料が融解しても粘性が高く原料形状が大きく変化せず流れ出すことがない場合は、原料支持台は単なる板でも良いが、融解した原料の粘性が低く流れ出す場合は、固形原料を支持する原料支持台又は台座の形状を皿状にすると、固形原料の溶解・流出防止に対して有効である。

【0092】Ba(THD)<sub>2</sub>固形原料の温度を230℃に設定して成膜を行った。なお、Ba(THD)<sub>2</sub>の融点は約195~210℃である。

【0093】Ba(THD)<sub>2</sub>固形原料は230℃では溶解している。しかし、溶解物の粘性が高いため、その形状は元の形状であるディスク状に近い形状を保ち、大きく崩れることがない。従って、固形原料の表面積も融

点以下で使用する場合とほとんど変わらないため、気化量は減少せず、むしろ温度を高くしたことによって気化率が上昇して原料ガスの供給量が増える。

【0094】一方、図8に示した従来の装置を用いて、粉末状の固形原料を融点以上の温度に加熱した場合、原料が液化してパブリングするが、液化した原料の粘性が高いために、パブリングの抵抗が高くなってしまい、安定したパブリングができない。その為、原料ガスの安定供給を行うことはできない。

【0095】原料ガスの安定供給が行えないと、成膜速度が不安定になり、成膜される膜の膜厚制御が不安定になる。さらには、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  などの多元系材料の場合には組成制御の不安定性を招き、膜特性の不安定性につながる。

【0096】 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  を例にとると、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$  の融点は約 $135^\circ\text{C}$ — $260^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$  の融点は約 $160^\circ\text{C}$ である。従って、原料が1回の成膜時間内に劣化を起こさない程度まで原料温度を融点温度以上に高くして用いることができる。

【0097】【第3実施形態】本実施形態では、図1に示した成膜装置を用いて実際に $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜の堆積を行った。

【0098】原料には、 $\text{Ba}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$  を用いた。それぞれの原料は図2の形状のペレット状とした。原料供給部には、図5に示したものを、 $\text{Ba}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$  用にそれぞれ3つ用いた。

【0099】ペレット原料の装着は第1実施形態に示した手順で行った。これらの原料供給部のそれぞれの原料ガス送出路は、化学的気相成長法による成膜が行われる反応容器に導かれている。

【0100】原料ガスの供給条件は、原料容器内の温度が $\text{Ba}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$  それぞれ、 $230^\circ\text{C}$ 、 $230^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ とした。また、原料容器の圧力は $1\text{Torr}$ に設定した。キャリアガスの流量は、それぞれ $10\text{sccm}$ とした。この条件を中心に成膜される $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  の組成が $\text{Ba}/\text{Sr}=1$ 、且つ $(\text{Ba}, \text{Sr})/\text{Ti}=1$ になるように、キャリアガス流量及び原料容器圧力を微調整した。また、反応容器には、原料ガスの他に酸素ガスを $2000\text{sccm}$ の流量で供給した。

【0101】基板には酸化した $\text{Si}$ 上に $\text{Ru}$ 薄膜を堆積したものをを用いた。なお、 $\text{Ru}$ 薄膜はスパッタ、あるいは $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を原料とするCVD法で形成した。この場合も $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ が固体原料であるため、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を図2の形状のペレットに加圧成形したものをを用いた。基板を反応容器内に導入した後、反応容器内を真空中に排気する。

【0102】次に反応容器を成膜温度まで昇温する。本実施形態では成膜温度を $500^\circ\text{C}$ とした。温度が安定した後、反応容器内へ酸素ガスを導入する。

【0103】次に、原料ガスを本発明の供給装置を用いて反応容器に導入し $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜の堆積を開始する。原料ガスの導入手順は第1実施形態に示した通りである。原料ガスを5分間導入して成膜を行い、原料ガスの反応容器への供給を停止することにより成膜を終了した。成膜終了後、反応容器の温度を降温させ基板を取り出した。

【0104】このようにして得られた $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜の膜厚は $25\text{nm}$ であった。また、その組成は $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ であった。また、膜厚方向の組成分布を測定した結果、組成の変動はほとんどなく、原料ガスが安定して供給されていた事が確認された。また、膜中の残留炭素量は、オージェ光電子分光法の検出限界(1%)以下であった。また、基板として用いた $\text{Ru}$ の膜剥がれも見られなかった。

【0105】また、本発明者らは、成膜終了後ペレット原料を交換して再度同様の成膜を試みた。その結果、得られた薄膜の膜厚、組成の再現性は極めて良く、本発明による原料供給が原料ペレットの交換によらず再現性良く行われている事が確認された。

【0106】【比較例】一方、比較検討のため、図9に示した従来の液体原料供給法を用いて $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜の成膜を行った。原料には $\text{Ba}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$ をそれぞれ濃度 $0.3\text{mol/l}$ で $\text{THF}(\text{C}_4\text{H}_8)$ に溶解させたものをを用いた。

【0107】気化器の温度は $\text{Ba}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_2(\text{THD})_2$ に対し、それぞれ $230^\circ\text{C}$ 、 $230^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ とした。液体原料の流量はそれぞれ $0.5$ 、 $0.5$ 、 $1.0\text{sccm}$ であった。その他の成膜条件、手順は上記実施形態に示した本発明の条件・手順と同じにした。

【0108】この比較例で得られた $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  薄膜中の残留炭素は5%程度であった。また、部分的に基板の $\text{Ru}$ が膜剥がれを起こしている事を確認した。

【0109】以上のように本発明の実施形態で $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  中の残留炭素が少ないのは、溶媒である $\text{THF}$ を用いていない事による。また、 $\text{Ru}$ の膜剥がれが起こらなかったのも、本発明では $\text{THF}$ を用いていないため、 $\text{THF}$ の分解ガスが $\text{Ru}$ に悪影響を及ぼす事が無いためである。

【0110】以上実施の形態を用いて本発明を説明した。本発明を用いる事により、従来液体原料供給法を用いなければ得られなかった多量の原料ガス供給が固体原料を用いた場合にも可能になり、しかも従来の液体原料供給法のように原料以外の有機溶媒を用いる事が無いの

で、有機溶媒から膜中への炭素混入、下地膜の剥がれなどの下地基板への悪影響もなくすることができた。もちろん、従来の昇華法では、CVD成膜に必要な原料ガス温度が得られず、基板上への膜の堆積はほとんど起こらなかった。

【0111】〔第4実施形態〕本実施形態では、図1に示した成膜装置を用いて実際に $\text{SrRuO}_3$  薄膜の堆積を行った。

【0112】原料には $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ru}(\text{THD})_3$ を用いた。それぞれの原料は図2の形状のペレット状とした。原料供給部には、図5に示したものを、 $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ru}(\text{THD})_3$ 用にそれぞれ2つ用いた。

【0113】ペレット原料の装着は第1実施形態に示した手順で行った。これらの原料供給部のそれぞれの原料ガス送出路は、化学的気相成長法による成膜が行われる反応容器に導かれている。

【0114】原料ガスの供給条件は、原料容器内の温度が $\text{Sr}(\text{THD})_2$ 、 $\text{Ru}(\text{THD})_3$ それぞれ、 $230^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ とした。また、原料容器の圧力は $1\text{Torr}$ に設定した。キャリアガスの流量は、それぞれ $10\text{sc cm}$ とした。この条件下で成膜される $\text{SrRuO}_3$ の組成が $\text{Sr}/\text{Ru}=1$ になるように、キャリアガス流量及び原料容器圧力を微調整した。また、反応容器には、原料ガスの他に酸素ガスを $2000\text{sc cm}$ の流量で供給した。

【0115】基板には酸化させた $\text{Si}$ を用いた。基板を反応容器内に導入した後、反応容器内を真空中に排気する。次に反応容器を成膜温度まで昇温する。本実施形態では成膜温度を $450^\circ\text{C}$ とした。温度が安定した後、反応容器内へ酸素ガスを導入する。

【0116】次に、原料ガスを本発明の供給装置を用いて反応容器に導入し $\text{SrRuO}_3$  薄膜の堆積を開始する。原料ガスの導入手順は第1実施形態に示した通りである。原料ガスを5分間導入して成膜を行い、原料ガスの反応容器への供給を停止することにより成膜を終了した。成膜終了後、反応容器の温度を降温させ基板を取り出した。

【0117】このようにして得られた $\text{SrRuO}_3$  薄膜の膜厚は $20\text{nm}$ であった。また、その組成は $\text{SrRuO}_3$ であった。また、膜厚方向の組成分布を測定した結果、組成の変動はほとんど無く、原料ガスが安定して供給されていたことが確認された。また、膜中の残留炭素量は、オージェ光電子分光法の検出限界（1%）以下であった。

【0118】また、本発明者らは、成膜終了後ペレット原料を交換して再度同様の成膜を試みた。その結果、得られた薄膜の膜厚、組成の再現性は極めて良く、本発明による原料供給が原料ペレットの交換によらず再現性良く行われている事が確認された。

【0119】〔第5実施形態〕本実施形態では、図1に示した成膜装置を用いて実際に $\text{TiN}$ 薄膜の堆積を行った。

【0120】原料には、 $\text{TiI}_4$ を用いた。原料は図2の形状のペレット原料とした。原料供給部には、図5に示した装置を用いた。

【0121】ペレット原料の装着は第1実施形態に示した手順で行った。これらの原料供給部のそれぞれの原料ガス送出路は、化学的気相成長法による成膜が行われる反応容器に導かれている。

【0122】原料ガスの供給条件は、原料容器内の温度が $180^\circ\text{C}$ とした。また、原料容器の圧力は $1\text{Torr}$ に設定した。キャリアガスには $\text{N}_2$ を用い、流量は $10\text{sc cm}$ とした。また、反応容器には、原料ガスの他にアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）ガスを $2000\text{sc cm}$ の流量で供給した。

【0123】基板には酸化した $\text{Si}$ を用いた。基板を反応容器内に導入した後、反応容器内を真空中に排気する。次に反応容器を成膜温度まで昇温する。本実施形態では成膜温度を $400^\circ\text{C}$ とした。温度が安定した後、反応容器内へアンモニアガスを導入する。

【0124】次に、原料ガスを本発明の供給装置を用いて反応容器に導入し $\text{TiN}$ 薄膜の堆積を開始する。原料ガスの導入手順は第1実施形態に示した通りである。原料ガスを5分間導入して成膜を行い、原料ガスの反応容器への供給を停止することにより成膜を終了した。成膜終了後、反応容器の温度を降温させ基板を取り出した。このようにして得られた $\text{TiN}$ 薄膜の膜厚は $20\text{nm}$ であり抵抗率も十分低い値が得られた。

【0125】また、本発明者らは、成膜終了後ペレット原料を交換して再度同様の成膜を試みた。その結果、得られた薄膜の膜厚、組成の再現性は極めて良く、本発明による原料供給が原料ペレットの交換によらず再現性良く行われている事が確認された。

【0126】従来 $\text{TiN}$ のCVDには $\text{TiCl}_4$ を原料とするものと $\text{TiI}_4$ を原料とするものと及び $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ や $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ などの有機金属を原料とするものがある。 $\text{TiCl}_4$ を用いる場合原料が液体であるため、原料供給は供給量、制御性とも問題ないが、良好な膜質を得るためには成膜温度を $600^\circ\text{C}$ 以上にする必要があった。 $\text{TiI}_4$ を用いると成膜温度を $400^\circ\text{C}$ 程度まで低温化できるが、 $\text{TiI}_4$ が固体原料でありしかも熱的に不安定なため原料の安定供給が難しいと言う問題があったが、 $\text{TiI}_4$ を加圧成形した固形（ペレット）原料とすることにより、原料ガスの安定供給が可能になった。また、本発明者らは、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ や $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ などの有機金属を原料とする場合も原料を加圧成形して固形原料とすることにより、安定な原料ガス供給が可能になることを確認した。

【0127】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、成膜を1回行うごとに固形原料を交換したが、固形原料を交換する頻度は、原料の使用温度による。すなわち、原料使用温度を低く抑え、固形原料の劣化が抑えられるので原料使用時間は長くなり1回の原料充填により複数回の成膜が行える。ただし、原料ガス供給量は温度を下げる、と低下する。

【0128】Ba (THD) 2 を例にとると、原料容器温度を230℃にすると約2時間程度は原料に劣化が起らない。従って、1回の原料充填で成膜時間10minの成膜を10回行える。原料容器の温度を300℃にすると原料の分解劣化を伴わずに成膜できるのは1回である。ただし、原料温度が高いので230℃の場合に比べ約1桁以上多い量の原料を供給することが可能になる。

【0129】ペレット原料は、本実施形態に用いた材料に限らず、また原料の種類も限られない。たとえば、(Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> を成膜する場合に使用する原料はBa (THD) 2, Sr (THD) 2, Ti (i-OPr) 2 (THD) 2 に限るものではない。即ち、本発明は固体を原料とする化学的気相成長法全てに適用でき、本実施形態と同様の効果を得る事ができる。

【0130】又、固形原料の形状はペレット状に限るものではなく、立方体などの任意の形状のものをを用いることが可能である。例えば、原料が空気に対して不安定な場合、表面積をできるだけ小さくするため、球状に加圧成形して用いることも可能である。

【0131】さらに、本発明の骨子は固体原料を用いるCVD法に置いて固体原料を加圧成形して固形原料とすることであるため、固体原料を用いるCVDに広く適用できる。例えば強誘電体記憶装置のキャパシタに用いられるPb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> 薄膜のCVDに用いるPb、Zr、Tiの有機金属、Sr<sub>2</sub> Bi<sub>2</sub> TaO<sub>9</sub> 薄膜のCVDに用いるSr、Bi、Taの有機金属、Ta<sub>2</sub> O<sub>5</sub> のCVDに用いるTaの有機金属で固体状のものには全て適用でき、効果を発揮する。また有機金属化合物でなくTiI<sub>4</sub> のような無機化合物でも固体状の原料を用いる場合にも、本発明は有効である。その他、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することが可能である。

【0132】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、所定形状に加工した固形原料を用いることによって、原料の交換が容易となり、化学的気相成長法による成膜を行う際、十分な原料ガスの流量を確保しつつ、形成された膜中の炭素混入量を低減し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態に係わる成膜装置の概略構成を示す図。

【図2】図1の成膜装置の原料容器に格納される固形原料の形状を示す図。

【図3】図1の成膜装置の原料容器に格納される固形原料の形状を示す図。

【図4】原料ガスの流量の原料容器圧力依存性を示す特性図。

【図5】図1に示す構成と異なる構成の原料容器の概略構成を示す図。

【図6】図1、図5と異なる構成の原料容器の概略構成を示す図。

【図7】図6の原料容器に格納される固形原料の形状を示す図。

【図8】従来の成膜装置の原料容器の概略構成を示す図。

【図9】従来の成膜装置の原料容器の概略構成を示す図。

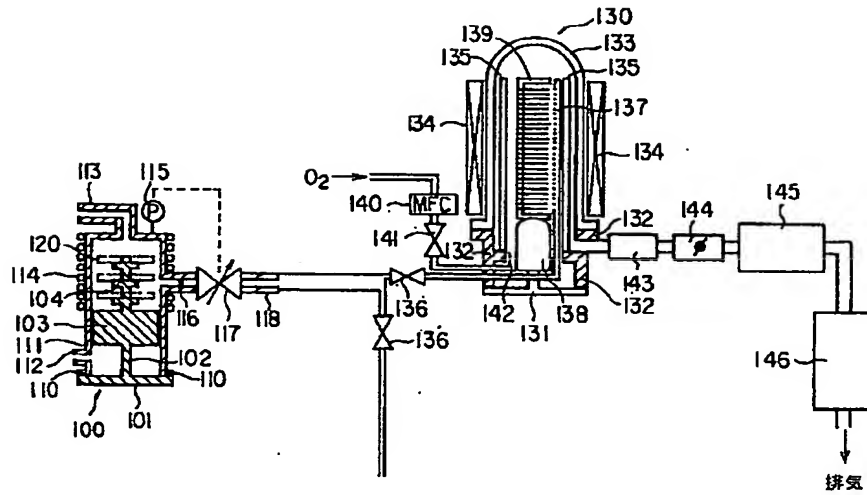
【符号の説明】

100…原料容器  
101…原料容器蓋  
102…支柱  
103…圧力隔壁  
104…原料支持台  
105…原料支持台  
110…リング  
111…原料容器本体  
112…キャリアガス導入路  
113…排気ポート  
114…加熱ヒータ  
115…圧力センサ  
116…フィルタ  
117…コンダクタンス調整バルブ  
118…原料ガス送出路  
120…固形原料  
130…反応容器  
131…キャップ  
132…マニホールド  
133…反応容器本体  
134…加熱ヒータ  
135…内管  
136…切替バルブ  
137…原料ガス供給ノズル  
138…保温筒  
139…基板ポート  
141…バルブ  
142…酸素ガス導入パイプ  
143…開閉バルブ  
144…圧力調整バルブ  
145…ドライポンプ  
146…排ガス処理器  
151…キャリアガス導入路

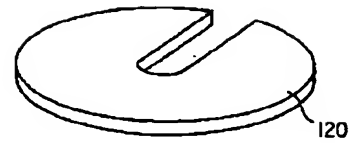
152…シャワーヘッド

160…固形原料

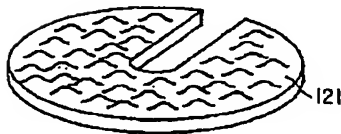
【図1】



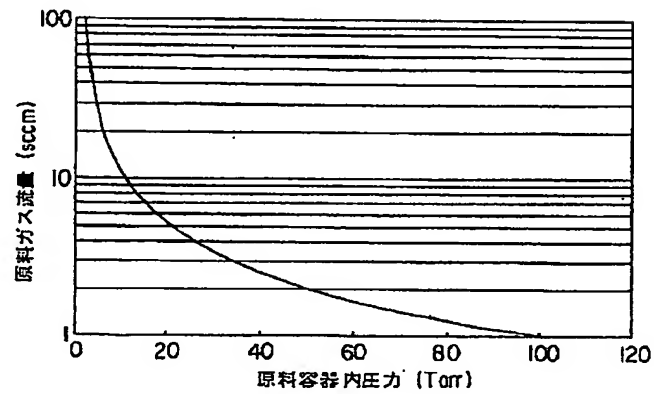
【図2】



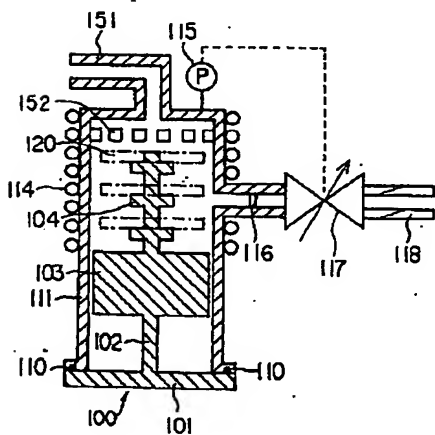
【図3】



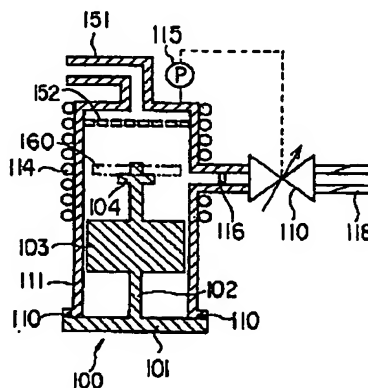
【図4】



【図5】



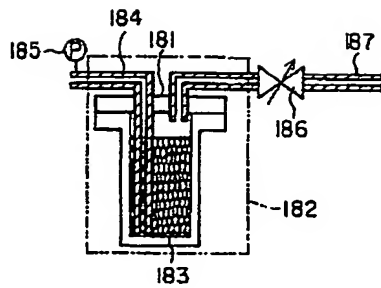
【図6】



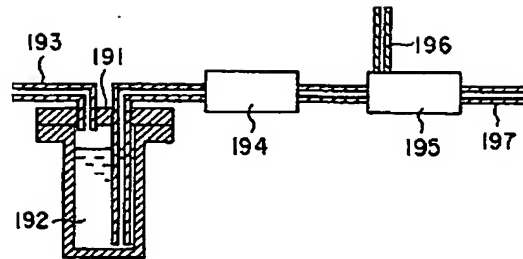
【図7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72) 発明者 稗田 克彦  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 清利 正弘  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内